UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1899-1900. N° 3.

ÉTUDE SUR LES ÉMÉTIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie),

Présentée et soutenue, le janvier 1900,

PAR

M. BAUDRAN (Georges),

Officier d'Académie,
Lauréat des Hôpitaux et de l'École,
Institut ; prix Monthyon. — Mentions honorables (1898-1899),
Secrétaire du Conseil d'hygiène.

JURY : MM. PRUNIER, *Président*,
JUNGFLEISCH, *Professeur*,
GRIMBERT, *Agrégé*.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1899-1900. N° 3.

ÉTUDE SUR LES ÉMÉTIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie),

Présentée et soutenue, le janvier 1900,

PAR

M. BAUDRAN (Georges),

Officier d'Académie,
Lauréat des Hôpitaux et de l'École,
Institut : prix Monthyon. — Mentions honorables (1898-1899),
Secrétaire du Conseil d'hygiène.

JURY : MM. PRUNIER, *Président*,
JUNGFLEISCH, *Professeur*,
GRIMBERT, *Agrégé*.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, O ✻, ✠ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, C ✻, ✠ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ✠ I.

PROFESSEURS.

MM. Planchon, O ✻, ✠ I	Matière médicale.
A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, C ✻, ✠ I	Zoologie.
Jungfleisch, ✻, ✠ I	Chimie organique.
Le Roux, O ✻, ✠ I	Physique.
Bouchardat, ✻, ✠ I	Hydrologie et minéralogie.
Prunier, ✠ I	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Institut, O ✻, ✠ I.	Toxicologie.
Guignard, Membre de l'Institut, ✻, ✠ I.	Botanique générale.
Villiers-Moriamé, ✠ I	Chimie analytique.
Bourquelot, ✠ I	Pharmacie galénique.
Beauregard, ✻, ✠ I	Cryptogamie.
N	Toxicologie.

Directeur et Professeur honoraires :
M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ✠ I.

Professeurs honoraires { MM. Berthelot, Membre de l'Institut, G. C ✻, ✠ I.
Marchand, ✠ I.
Riche, O ✻, ✠ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Berthelot, ✠ A.	MM. Moureu.
Ouvrard, ✠ A.	Coutière.
Radais, ✠ A.	Grimbert.
Lebeau, ✠ A.	Perrot, ✠ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Guerbet	Chimie générale.
Lextreit, ✠ I	Chimie analytique.
Guérin, ✠ A.	Micrographie.
Quesneville, ✠ I	Physique.
Lutz	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. Chastaing, ✠ I.
Bibliothécaire : M. Dorveaux, ✠ I.

A

MONSIEUR LÉON PRUNIER,

PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX DE PARIS,
PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse affection.

G. BAUDRAN.

A MESSIEURS

P. CHASTAING,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DE LA PITIÉ,
PROFESSEUR AGRÉGÉ,
CHEF DU LABORATOIRE DES EXAMENS PRATIQUES
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

PAUL THIBAULT,

LICENCIÉ ÈS SCIENCES,
CHEF DU LABORATOIRE DE PHARMACIE CHIMIQUE.

Témoignage de vive gratitude.

G. BAUDRAN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547226_0015

A

MA FEMME

ET

A MES ENFANTS : SUZANNE ET MADELEINE.

ÉTUDE SUR LES ÉMÉTIQUES.

Plusieurs remarques bibliographiques et quelques observations faites en préparant certains émétiques nous ont montré qu'il restait encore beaucoup à étudier à propos de ces dérivés de l'acide tartrique, notamment de ceux qui comportent dans leur molécule un oxyde ou un sesquioxyde éthérifiant une fonction alcoolique.

Sur les conseils de M. le professeur Prunier, nous avons entrepris d'apporter une contribution nouvelle à l'étude de ces questions complexes, et c'est dans son laboratoire à l'École de Pharmacie que nous avons pu terminer le présent travail.

Le plan que nous avons adopté est le suivant :

PRÉLIMINAIRES.

PREMIER GROUPE. — *Émétiques vrais.*

Oxydes $M^2O^3.H^2O$ éthérifiant deux molécules tartriques.. { Antimoine. / Arsenic. } Bismuth.

Oxyde s'en éloignant par ses réactions spéciales..... { Manganèse.

DEUXIÈME GROUPE.

Oxyde éthérifiant trois molécules tartriques..... { Bore.

TROISIÈME GROUPE.

Sesquioxydes éthérifiant six molécules tartriques..... { Fer. / Alumine. / Chrome.

CONCLUSIONS.

PRÉLIMINAIRES.

Sauf pour l'antimoine et l'arsenic, la plupart des corps regardés comme des émétiques sont amorphes et, malgré de belles apparences, ne possèdent aucune cristallisation.

Nous verrons plus tard que, lorsqu'on cherche à faire dans ces derniers le dosage de l'acidité libre par une solution de potasse titrée, les quantités obtenues ne répondent nullement à celles que l'on pourrait espérer trouver dans un corps dérivant de l'acide tartrique et dont une fonction acide doit être libre.

Jusqu'ici, on s'était servi, pour leur préparation, du bitartrate de potassium naturel possédant comme pouvoir rotatoire, d'après Landolt, $[\alpha]_D = +22°61'$. La vérification de cette valeur nous a toujours donné des quantités moindres ou variables.

Ce fait nous a conduit à avoir recours au bitartrate de potassium obtenu en partant de l'acide tartrique purifié par des cristallisations répétées et du tartrate neutre de potassium préparé en saturant ce même acide tartrique par la potasse, combinés molécule à molécule. Nous l'appellerons *crème de tartre artificielle* par différence avec le produit naturel.

L'expérience nous a prouvé que ce corps cristallisait plus facilement que le produit naturel et dans le même système. Il s'en éloigne par certaines propriétés physiques.

Le bitartrate de potassium artificiel possède, en effet, presque la même solubilité à froid, c'est-à-dire qu'une partie se dissout dans un peu plus de 250 parties d'eau froide, exactement dans 270.

A l'ébullition une partie exige 22 parties d'eau.

Mais ce qui est invariable, c'est le pouvoir rotatoire. Il est de $[\alpha]_D = +13°20'$.

Cette divergence marquée dans les pouvoirs rotatoires

de la crème de tartre naturelle fournit l'explication des chiffres différents relevés dans de nombreuses observations faites sur l'émétique. Nous venons de voir que la crème de tartre artificielle était invariable ; dès lors, les produits que l'on en obtiendra seront eux-mêmes invariables. Ce seront les véritables types des groupes que nous avons formés.

En faisant réagir un oxyde hydraté tel que ceux d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, ou encore un sesquioxyde hydraté tel que ceux de fer, de chrome, d'alumine ou même l'acide borique, on arrive à préparer des corps dont la composition et les propriétés se rapprochent de l'émétique, et dans l'ensemble desquels on peut établir des subdivisions.

Il y a plus, en ce qui concerne l'émétique antimonial. Si la crème de tartre dont on part permet, d'un côté, d'expliquer les divergences observées dans les propriétés physiques de corps obtenus par le même procédé, d'un autre côté, en employant une même crème de tartre, on arrive encore à des résultats différents selon que l'on combine l'oxyde d'antimoine préparé à chaud ou celui obtenu exclusivement à froid. Nous avons cherché à élucider ces faits et à trouver une méthode expérimentale pouvant donner des composés toujours identiques.

Procédant par double décomposition, on peut partir de la crème de tartre artificielle et de l'acide tartrique.

On peut combiner à l'acide tartrique l'oxyde d'antimoine et obtenir deux acides tartroantimonieux, l'un renfermant une molécule d'antimoine et l'autre en contenant deux. Leur formule développée sera donc :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2H$$

et

$$CO^2H - CH.O(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H.$$

Non seulement ces deux composés sont possibles, à partir d'un même oxyde d'antimoine, mais en tenant compte des différences constatées plus haut sur les oxydes

d'antimoine, nous avons pu préparer deux acides isomères tartromonoantimonieux et, de plus, nous avons identifié le produit décrit par Berzélius sous le nom de *tartrate neutre d'antimoine*, avec l'un des deux acides éthers tartrodiantimonieux dont il faut prévoir l'isomérie en vertu de ce que nous venons de dire.

Ajoutons enfin que la méthode de double décomposition, qui consiste à mettre en présence l'acide tartrodiantimonieux et le tartrate neutre de potassium, est celle que nous regardons comme la plus générale ; on peut la résumer par l'équation suivante :

$$C^4H^4(SbO)^2O^6 + C^4H^4K^2O^6 = 2\,C^4H^4(SbO)KO^6.$$

On sait que la façon d'envisager les émétiques comme un groupe spécial placé en dehors des tartrates doubles, formant intermédiaire entre les tartrates proprement dits et les éthers tartriques, a été introduite dans la Science par M. Jungfleisch (1).

Entre autres considérations d'ordre général, ce savant regarde les émétiques comme des sels acides d'un acide complexe, où l'antimoine jouerait, par rapport aux oxhydriles de l'acide tartrique, le rôle d'un radical acide.

Le rôle tout particulier que prêtent dans ces corps l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, le bore, le fer, etc., explique fort bien les réactions spéciales de ces tartrates.

Dans un Travail sur les tartrates d'antimoine, MM. F.-W. Clarke et Helena Stallo (2) rejettent l'intervention du radical stibyle $(SbO)'$ et représentent l'émétique et les tartrates d'antimoine par les formules :

Pour l'émétique

$$Sb\begin{cases} C^4H^4O^6 \\ OK \end{cases}$$

(1) Jungfleisch, *Bulletin de la Société chimique*, t. XL, p. 98.

(2) F.-W. Clarke et H. Stallo, *Deuts. chem. G.*, t. XIII, p. 1787; *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVI, p. 165.

ce qui en ferait une sorte de tartrantimonite de potassium.

La formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2K$$

nous semble préférable.

Le sel neutre de Berzélius, anciennement représenté par

$$Sb^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^6 \\ O^2 \end{matrix} \right.,$$

nous paraît beaucoup plus exactement formulé comme il suit :

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H.$$

C'est un éther tartrodiantimonieux où les deux fonctions acides sont libres.

Le sel suracide de Peligot, que l'on trouve aussi représenté par la formule suivante :

$$Sb\begin{matrix} (C^4H^5O^6)^2 \\ OH \end{matrix},$$

contient de l'acide tartrique et de l'acide tartromonoantimonieux. Il diffère des combinaisons que nous allons étudier.

En résumé, dans les idées et avec les formules de Berzélius, Peligot et MM. Clarke et Stallo, nous n'avons pas d'acide éther, tandis que d'après M. Jungfleisch on peut prévoir que si l'on parvient à isoler les acides tartroantimonieux, tartroferrique, etc., et qu'on leur ajoute de la potasse ou un alcali, on devra reproduire des composés présentant les caractères généraux des émétiques. Il ne saurait en être autrement si les corps d'où ils dérivent sont des éthers tartriques.

M. Prunier (1) a en outre émis l'idée d'une isomérie de position probable dans les émétiques :

« Remarquons que les considérations ci-dessus conduisent à admettre la probabilité de l'existence de deux iso-

(1) Prunier, *Médicaments chimiques*, t. II, p. 488.

mères au moins pour chaque émétique, d'après la fonction alcoolique éthérifiée par l'oxyde. On devrait avoir, par exemple, pour l'oxyde d'antimoine, les deux isomères :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2K$$

et

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHOH - CO^2K.$$

Toutefois il convient d'attendre, à cet égard, la vérification expérimentale directe. »

Enfin, la théorie fait prévoir un grand nombre d'isomères physiques, selon qu'on emploie l'acide tartrique droit, gauche ou l'acide racémique.

Les faits que nous allons exposer nous paraissent de nature à justifier la théorie proposée par M. Jungfleisch.

REMARQUES GÉNÉRALES ET PRÉPARATION.

Les émétiques sont d'autant plus stables que l'oxyde hydraté du type RO^2H ou $RO(OH)$ l'est moins. Tous les hydrates de sesquioxyde ne possèdent pas cette formule.

A côté de ce type vient s'en placer un *autre* ayant pour formule $B\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ (¹) et un troisième qu'on exprime par le symbole $R^2(OH)^6$ se rapportant aux sesquioxydes proprement dits.

Le *premier groupe* sature trois molécules d'acide chlorhydrique pour donner un chlorure de la formule RCl^3, d'après l'équation $RO^2H + 3HCl = RCl^3 + 2H^2O$.

(¹) Ce groupe est représenté par l'acide borique. Sa formule générale est

$$R\begin{matrix}\diagup OH.\\ -OH\\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

Dans nos combinaisons, une seule fonction de l'acide tartrique est intéressée par l'une des fonctions de l'acide borique. Une molécule du groupe éthérifie trois molécules tartriques.

Il ne renferme qu'un seul oxhydrile fonctionnel et s'unit à une seule molécule tartrique qu'il éthérifie.

Préparation. — La préparation des corps de ce premier groupe s'effectue de deux façons :

1° En combinant une molécule tartrique avec une molécule d'oxyde $M^2O^3.H^2O$ pour en faire un acide tartro-conjugué (antimoine, arsenic) qui sera diacide et deux fois éther; puis à ajouter le tartrate neutre de potassium selon l'équation exposée ci-dessus;

2° En partant de l'acide conjugué, une seule fois éther, et ajoutant une quantité d'alcali suffisante pour ne saturer qu'une fonction acide. Avec l'antimoine, nous aurions, par exemple,

$$C^4H^5(SbO)O^6 + KOH = C^4H^4(SbO)KO^6 + H^2O.$$

Avec le bismuth, nous devons d'abord obtenir l'acide tartrobismuthique, auquel nous ajoutons la quantité d'alcali convenable. Nous n'avons pu, en effet, produire un éther dibismuthique semblable à ceux de l'antimoine et de l'arsenic. Le sel trouvé par Schwarzenberg était un mélange de sels bismuthiques et d'éther tartrobismuthique.

Pour le manganèse, nous devons renverser la façon d'opérer.

Nous combinons directement l'oxyde de manganèse au tartrate neutre de potassium et c'est dans cet éther que nous versons à froid l'acide tartrique.

La double décomposition subsiste cependant, mais elle est produite dans des conditions un peu différentes.

Le *troisième groupe* se combine à six molécules d'acide chlorhydrique d'après l'équation

$$\overset{IV}{R^2}(OH)^6 + 6HCl = R^2Cl^6 + 6H^2O$$

et peut s'envisager comme possédant six oxhydriles.

Il sature six molécules tartriques et donne dans les mêmes conditions des corps voisins des émétiques.

Exemple : fer, chrome, alumine.

Préparation des corps de ces derniers groupes. — Les deux modes de préparation sont calqués sur ceux du premier groupe.

Ou bien on opère une double décomposition entre l'acide tartro-conjugué du sesquioxyde, ou bien encore on additionne d'alcali l'éther tartrique de l'oxyde employé.

Comme on peut le voir la méthode est générale, sauf quelques variantes de peu d'importance.

Pour bien prouver qu'elle donne toujours des composés définis, nos expériences ont été dirigées dans deux sens.

Nous avons montré d'abord qu'avec la crème de tartre naturelle on obtenait toujours des produits ayant des propriétés physiques variables. L'emploi ensuite de la crème de tartre artificielle conduit à des sels nettement caractérisés et que nous pouvons considérer comme les types vrais dans chacune des catégories exposées plus haut.

Dès lors, nous distinguons trois groupes de composés : 1° antimoine, arsenic, bismuth; 2° bore; 3° fer, alumine, chrome.

Nous commencerons cette étude par les corps du premier groupe :

Émétiques vrais : antimoine, arsenic, bismuth.

Quant au manganèse, il forme une classe à part.

CHAPITRE I.

PREMIER GROUPE : ÉMÉTIQUES VRAIS.

Émétique d'antimoine.

Nous avons fait usage de deux variétés d'oxyde d'antimoine, l'une obtenue à chaud, comme l'indique le formulaire officiel, et l'autre préparée *exclusivement à froid*. A chacune d'elles nous avons combiné le bitartrate de potassium naturel et le bitartrate de potassium artificiel.

A. — Oxyde d'antimoine préparé a chaud.

1° *Action du bitartrate de potassium naturel.* — La marche suivie dans cette opération est celle indiquée au formulaire officiel.

Quel que soit le temps consacré à l'ébullition, tout l'oxyde ne se dissout pas. Un quart environ se dépose sur le filtre.

Le produit qui cristallise possède, d'après certains auteurs, la composition suivante rapportée à 100 parties : bitartrate de potassium 53,74; oxyde d'antimoine 36,62; eau 9,54. Les propriétés sont celles de l'émétique antimonial, telles qu'on les connaît.

Mais plusieurs déterminations nous ont donné des pouvoirs rotatoires variant de

$$[\alpha]_D = +140° \quad \text{à} \quad [\alpha]_D = +131°,20.$$

Remarquons en passant que, si l'hydratation était suffisante, la combinaison serait plus facile et plus complète. En effet, on doit faire une pâte avec le bitartrate de potassium, l'oxyde et l'eau bouillante (mieux vaudrait de l'eau froide), qu'on laisse en contact pendant vingt-quatre heures. L'oxyde d'antimoine préparé à froid et humide devait donc se combiner mieux que celui obtenu à chaud.

2° *Action du bitartrate de potassium artificiel.* — Si, dans l'opération précédente, au bitartrate de potassium naturel on substitue la crème de tartre artificielle, la quantité d'oxyde d'antimoine non combinée est sensiblement égale à celle de la précédente manipulation.

Le produit nous donne à l'analyse les résultats suivants, supérieurs aux chiffres trouvés autrefois :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Bitartrate de potassium..	53,78	53,50	53,83
Oxyde d'antimoine.....	43,50	43,80	43,71
Eau.....	2,72	2,55	2,46

Sa solubilité est moindre que l'émétique précédent.

Une partie est soluble dans vingt-cinq parties d'eau froide.

La moyenne de son pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_D = +129^\circ.$$

B. — Oxyde d'antimoine préparé a froid.

1° *Action du bitartrate de potassium naturel.* — La combinaison de l'oxyde d'antimoine avec la crème de tartre naturelle se fait facilement et complètement à froid. On peut l'activer en employant légèrement la chaleur.

Le corps possède les propriétés de l'émétique, mais son pouvoir rotatoire est en moyenne de $[\alpha]_D = +134^\circ 10'$.

2° *Action du bitartrate de potassium artificiel.* — C'est la méthode par double décomposition entre l'éther tartrodiantimonieux et le tartrate neutre de potassium. Elle va nous donner le véritable émétique que nous allons également obtenir ultérieurement avec les acides qui ne renfermeront qu'une seule molécule d'antimoine.

L'oxyde d'antimoine étant obtenu à froid, on le fait digérer avec l'acide tartrique à froid. L'opération se fait facilement pour donner le sel neutre de Berzélius

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H$$

dont les deux fonctions acides sont libres.

L'opération doit être suivie au microscope. La poudre blanche qui en résulte présente l'aspect de cristaux d'oxalate de calcium. L'oxyde d'antimoine précipité à froid était amorphe.

Mis en présence du tartrate neutre de potassium, cet acide conjugué donne l'émétique d'après la formule suivante :

$$C^4H^4(SbO)^2O^6 + C^4H^5K^2O^6 = 2C^4H^4(SbO)KO^6.$$

Ce dernier est soluble dans trois parties d'eau bouillante, vingt-cinq parties d'eau froide. Ses réactions sont celles de l'émétique. Le pouvoir rotatoire dans plusieurs expériences a été constamment de $[\alpha]_D = +136^\circ$.

Nous pouvons résumer les expériences qui précèdent en un Tableau d'ensemble.

	Crème de tartre naturelle.		Crème de tartre artificielle.	
	Pouvoir rotatoire.	Solubilité à 100°.	Pouvoir rotatoire.	Solubilité à 100°.
Oxyde d'antimoine préparé à chaud.	140° à 131°,20	1/1,8	134°10′	1/3
Oxyde d'antimoine préparé à froid..	129°	1/2	136° 4′	1/3

Nous considérerons comme émétique antimonial *type* celui qui répond aux données suivantes : pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +136°4'$; solubilité à 100°, 1 partie dans 3 parties; solubilité à 15°, 1 partie dans 25 parties.

Acides tartrantimonieux.

Puisque nous avons deux hydrates d'oxyde d'antimoine, nous pouvons avoir : deux acides tartrodiantimonieux, deux acides tartromonoantimonieux.

Acides tartrodiantimonieux. — Il nous a été impossible d'obtenir cet éther autrement qu'en prenant l'oxyde d'antimoine préparé à froid.

Il est cristallisé, soluble sans altération dans l'eau, $\frac{1}{270}$.

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +150°$. Combiné avec le tartrate neutre de potassium il donne l'émétique type avec les mêmes propriétés.

Acides tartromonoantimonieux. — A. *Oxyde d'antimoine préparé à chaud.* — Tout l'oxyde d'antimoine est loin de se combiner. Il en reste autant d'inattaqué que dans la préparation officielle, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

La composition répond aux quantités suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique et eau.....	50,640	50,550
Oxyde d'antimoine.....	49,350	49,450

Il est soluble dans l'eau, une partie dans trois parties, sans dissociation. Sa formule est $C^4H^5(SbO)O^6 + H^2O$.

Son pouvoir rotatoire a été, dans nos expériences, $[\alpha]_D = +133°10'$. En y saturant une fonction acide on reproduit l'émétique ordinaire.

B. *Oxyde d'antimoine préparé à froid.* — La combinaison se fait facilement et intégralement. L'acide tartromonoantimonieux est identique au corps précédent sous le rapport de ses propriétés chimiques.

Son pouvoir rotatoire est toujours de $[\alpha]_D = +136°40'$, remarquablement voisin de celui de l'émétique. L'addition de potasse reproduit l'émétique *type* avec ses constantes physiques et chimiques.

Dosages. — Il nous paraît indispensable de donner quelques détails sur la façon dont nous avons procédé aux dosages.

Celui de l'antimoine a été effectué à l'état de sulfure orangé chauffé dans un courant d'acide carbonique, selon la méthode ordinaire ; mais l'obtention de ce sulfure exige certaines précautions.

Il est à remarquer, en effet, que, la combustion de l'acide tartrique étant incomplète, donne naissance à une certaine quantité de charbon qui agit sur l'oxyde d'antimoine comme réducteur pour le ramener à l'état d'antimoine métallique.

Il faut arroser le produit de la calcination avec de l'acide azotique à plusieurs reprises différentes, traiter par l'acide chlorhydrique et finalement par l'hydrogène sulfuré.

Cette précaution est surtout nécessaire pour les acides tartrantimonieux, dont la combustion est plus facile que celle de l'émétique correspondant.

Le bitartrate de potassium et l'acide tartrique ont été dosés volumétriquement avec une solution normale de potasse contenant $56^{gr},10$ de ce corps par litre et un indicateur colorant.

L'eau a été déduite par différence à 100°.

Mais, à ces dosages en poids, nous avons ajouté une méthode volumétrique dont MM. V. Gasselin et Co-

peaux (1) s'étaient servis à propos de l'acide borique. Pour cela deux indicateurs sont précieux : le rouge Congo pour les acides forts et le bleu C4B Poirrier pour les acides faibles.

Nous nous sommes assuré qu'une molécule de potasse sature exactement une molécule d'oxyde d'antimoine SbO(OH) et que deux molécules se combinent au corps Sb^2O^3, H^2O.

Le terme de la réaction est indiqué par la teinte rougeâtre que prend la liqueur en présence de l'alcali.

D'autre part, nous avons acquis la certitude qu'un égal volume de la solution de potasse saturait une solution titrée d'acide tartrique, soit avec la phtaléine du phénol, soit avec le rouge Congo.

Ce qui nous a conduit à employer d'abord le rouge Congo, qui vire au bleu en présence de l'acide tartrique et que l'alcali ramène au rouge, puis le bleu C4B, qui en présence de la potasse, après saturation, redevient rouge.

En sorte que le terme final est la teinte rouge uniforme.

Cette méthode fut appliquée avec un égal succès dans le dosage des composés de l'arsenic, du bismuth, du chrome, de l'alumine.

Et même, ces indicateurs donnent des résultats meilleurs que l'emploi de la phtaléine.

De cet ensemble un premier point semble acquis. Pour obtenir l'émétique antimonial type, on peut abandonner le procédé du Codex et préparer l'oxyde d'antimoine complètement à froid, le combiner à l'acide tartrique, puis faire réagir le tartrate neutre de potassium artificiel.

L'opération se fait facilement, tout au plus est-on obligé de chauffer légèrement pour la terminer.

Le corps obtenu a toujours une composition et des propriétés identiques.

---

(1) V. Gasselin, *Action du fluorure de bore sur quelques composés organiques*, 1893. — Copeaux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 14 novembre 1898.

Les deux variétés d'oxyde d'antimoine, ne différant que par leur eau d'hydratation, donnent deux acides tartromonoantimonieux qui, combinés à une certaine quantité de potasse, reproduisent deux émétiques : celui connu de tout temps, décrit par Soubeyran et Capitaine (1), et un nouveau corps qui, pour nous, est l'émétique type.

Émétique d'arsenic.

D'après Mitscherlich, on sait que, lorsque l'acide arsénieux remplace l'acide antimonieux dans les préparations, on obtient des corps de forme cristalline identique.

Mais c'est Pelouze (2) qui a préparé, le premier, l'émétique arsénical.

Avant de décrire les composés que nous donne notre méthode, voyons comment l'acide arsénieux se comporte avec les crèmes de tartre naturelle et artificielle.

1° *Action de la crème de tartre naturelle sur l'acide arsénieux.* — Ce sel se prépare comme l'émétique d'antimoine, il fournit des prismes rhombiques (Marignac) dont le pouvoir rotatoire peut varier, comme celui de la crème de tartre, de $[\alpha]_D = +26°40'$ à $[\alpha]_D = +21°13'$. L'opération se fait à une douce température.

Il est soluble dans la proportion de 1 partie pour 8 parties d'eau froide; sa composition est de :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau.....	66,540	66,530	65,350	66,600
Acide arsénieux.....	33,435	33,464	34,570	33,400

correspondant à la formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2K + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

Il possède toutes les propriétés des émétiques.

(1) Soubeyran et Capitaine, *Journal de Pharmacie*, t. XXV, p. 742; *Berichte*, t. XV, p. 1546.

(2) Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 388.

2° *Action de la crème de tartre artificielle sur l'acide arsénieux.* — On combine facilement une molécule d'acide arsénieux avec l'acide tartrique. L'acide tartrodiarsénieux

$$CO^2H - CHO(AsO) - CHO(AsO) - CO^2H$$

qui en résulte garde libres plusieurs fonctions acides.

En faisant réagir le tartrate neutre de potassium, on obtient un corps cristallisé en petits prismes solubles dans l'eau : $\frac{4}{25}$ et renfermant les mêmes quantités d'acide arsénieux, de bitartrate de potassium et d'eau.

Le pouvoir rotatoire de plusieurs expériences est de : $[\alpha]_D = 22°30'$.

C'est du reste le même corps que nous allons obtenir en saturant l'acide tartromonoarsénieux.

Acide tartromonoarsénieux.

On le prépare en prenant une demi-molécule d'acide arsénieux et une molécule d'acide tartrique. La solution fournit, par l'évaporation, des cristaux prismatiques (Bergmann), solubles dans trois parties d'eau bouillante.

Il contient d'après Pelouze : acide tartrique, 42,77; acide arsénieux, 40,00; eau, 17,23; et correspondrait à la formule :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2.H + 2\tfrac{1}{2}H^2O.$$

Mais les quantités que nous obtenons après plusieurs cristallisations diffèrent légèrement :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique et eau...	62,92	60,25
Acide arsénieux.....	37,08	39,75

et correspondent à la formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2H + H^2O.$$

Le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +30°20'$. Si l'on additionne ce dernier corps de la quantité de potasse né-

cessaire à saturer une seule fonction acide on reproduit le même émétique que celui obtenu par double décomposition ou par la crème de tartre artificielle.

Dosages. — Celui de l'acide tartrique a été pratiqué volumétriquement en présence du rouge Congo et celui de l'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré et le bleu C4B.

En résumé, l'expérience nous conduit à admettre l'existence d'un produit type en opérant par double décomposition. Sa préparation peut être considérablement abrégée en mettant en contact à froid pendant un certain temps l'acide arsénieux, l'acide tartrique et l'eau et chauffant légèrement le tout.

Émétique de bismuth.

Les travaux de Schwarzenberg (1) assignent à ce corps la formule suivante :

$$C^4H^4BiKO^6 = CO^2H - CHOBi - CH.OH - CO^2K.$$

Calculée d'après les quantités trouvées : C = 12,31 ; H = 0,71; Bi = 58,94; K = 12,20.

Schneider (2) décrit un corps obtenu par double décomposition entre le tartrate acide de potassium et une solution de chlorure ou de sulfate de bismuth.

Mais les deux produits sont dissociables par l'eau.

Une première condition pour les réussir est que l'hydrate de bismuth soit fraîchement préparé (3).

Lorsqu'on cherche à obtenir cet hydrate bismuthique les diverses méthodes employées donnent des produits différents.

Si nous prenons, comme point de départ, l'oxyde préci-

(1) Schwarzenberg, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 244; *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XII, p. 377.

(2) Schneider, *Poggend. Ann.*, t. LXXXVIII, p. 45.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 28.

pité à chaud par le même procédé que celui que nous avons employé pour obtenir l'oxyde d'antimoine, les composés tartriques qui en résultent renferment les quantités suivantes d'oxyde de bismuth pour 100 parties de produit :

Oxyde de bismuth : 14 ; 13,3 ; 13,9 ; 15,3 ; moyenne : 14.

Et maintenant, si nous faisons l'oxyde de bismuth en nous servant du procédé inscrit au Codex, nous verrons qu'il n'est pas indifférent de verser l'ammoniaque dans le sel de bismuth ou ce dernier dans l'alcali.

Pour obtenir une combinaison tartrique en opérant comme pour l'émétique les quantités de bitartrate de potassium peuvent varier.

1° *Oxyde de bismuth par addition d'un alcali à un sel de bismuth.* (*Procédé du Codex.*) — L'oxyde que l'on obtient exige, pour se combiner entièrement, trois molécules de bitartrate de potassium pour une demi-molécule d'oxyde. Il semblerait répondre au type $Bi(OH)^3$.

L'analyse donne les quantités suivantes, pour la formule $Bi(C^4H^4KO^6)^3 + 3H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde de bismuth	26,500	26,750
Bitartrate de potassium....	67,294	67,250
Eau.....	6,000	6,000

Il est cristallisé, soluble dans 13 parties d'eau froide et dissociable par l'eau, non pas instantanément mais au bout de peu de temps. C'est le sel auquel Schwarzenberg assigne la formule

$$C^4H^4O^6(BiO)K + C^4H^4O^6(BiO)^2,$$

après dessiccation à 100°.

En le portant ensuite à 200°, il devient, suivant l'auteur,

$$C^4H^2BiKO^6 + C^4H^2O^6Bi(BiO).$$

En tout cas, il contient deux molécules tartriques pour trois atomes de bismuth.

Comme interprétation, cet observateur admet que le

produit provient de l'acide tartrobismuthique :

$$C^4H^4O^6(BiO)^2 + 2C^4H^6O^6 + 4H^2O,$$

dans lequel il y aurait deux atomes de bismuth pour trois molécules tartriques. Ce ne sont pas des émétiques.

Nous pouvons ajouter, dès à présent, que l'on emploie l'une ou l'autre des deux crèmes de tartre, les produits présentant les mêmes propriétés.

En nous assurant de ce qu'était le corps obtenu par Schwarzenberg, nous avons constaté que l'émétique de bismuth véritable restait en solution et qu'il répondait, par sa composition, au corps dérivant du même métal, que nous avons préparé comme on le dira plus loin.

En présence de ces résultats, nous nous sommes reporté à l'examen de l'oxyde de bismuth employé et nous avons constaté qu'il est formé par deux produits d'hydratation variable. Le rapport du premier au second est de 1 à 4, à peu près.

On peut les différencier par leur solubilité relative dans la glycérine additionnée de potasse. L'un d'eux, qui est anhydre, est insoluble, tandis que le second se dissout avec facilité, même en présence de l'acide tartrique. Et cette solution, largement étendue d'eau, ne se trouble pas. Les deux oxydes hydratés, séchés à 100°, deviennent insolubles dans le mélange précédent.

2° *Oxyde de bismuth préparé en versant un sel de bismuth dans un excès d'alcali.* — L'opération, conduite dans ce sens, nous permet d'obtenir un corps très léger semblable à de l'alumine précipitée. Le produit doit être recueilli immédiatement sur un filtre et lavé à l'eau distillée.

Il est entièrement soluble dans la potasse glycérinée et n'exige, pour sa combinaison tartrique, qu'une seule molécule.

Il ne se forme donc pas ici de sous-sels ni de sels basiques, comme dans l'opération précédente. Le contact

avec l'alcali, loin de les éliminer, comme on le pensait, paraît en favoriser la formation. Il semble répondre à la formule

$$[BiO(OH)]^2 = Bi^2O^3, H^2O.$$

C'est cet oxyde qui nous a servi à obtenir l'acide tartrobismuthique et finalement l'émétique de bismuth.

Acide tartrobismuthique.

L'oxyde de bismuth précédent se combine facilement à froid avec l'acide tartrique. L'opération peut être suivie au microscope. Le produit se présente sous forme d'une poudre blanche cristallisée en petites aiguilles prismatiques, soluble dans 228 parties d'eau et présentant la composition suivante, pour la formule $C^4H^5(BiO)O^6 + H^2O$:

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Acide tartrique	37,320	38,680	37,700	37,060
Oxyde de bismuth..	58,200	56,415	57,180	58,540
Eau.....	4,400	4,900	5,100	4,400

qui peut s'écrire

$$CO^2H - CH.OH - CHO(BiO) - CO^2H + H^2O.$$

Lorsqu'on l'additionne de potasse pour y doser l'acide tartrique, on obtient une solution que l'eau ne trouble pas, froide ou chaude.

L'hydrogène sulfuré colore la dissolution en noir. La présence d'un acide minéral permet d'obtenir le sulfure caractéristique. Les réactions du bismuth se manifestent dans les mêmes conditions déjà données à propos des autres émétiques.

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +93°40'$.

Émétique dérivé. — Si au corps précédent on ajoute la quantité de potasse nécessaire à la saturation d'une fonction acide et qu'on laisse en contact à froid, pendant quarante-huit heures, puis à chaud, on prépare un émétique du même ordre que ceux d'antimoine et d'arsenic.

Ce corps est moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Dans ce dernier cas, 1 partie se dissout dans 80 parties.

L'analyse donne, pour la formule $C^4H^4(BiO)KO^6 + \frac{1}{2}H^2O$

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau..	43,610	44,320
Oxyde de bismuth	56,375	55,680

La formule est donc :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(BiO) - CO^2K + \frac{1}{2}H^2O.$$

Les cristaux ressemblent à ceux de l'émétique d'antimoine.

Son pouvoir rotatoire spécifique est de $[\alpha]_D = + 47°35'$. Il donne les mêmes réactions que l'acide tartrobismutique. L'eau froide ou chaude ne le dissocie pas. La dessiccation lui fait perdre à 100° une demi-molécule d'eau. A une plus haute température une nouvelle quantité se dégage, qui peut se récupérer, pour donner l'émétique bismuthique avec la formule indiquée ci-dessus. Cet émétique de bismuth diffère du corps obtenu par Schwarzenberg, à la fois par sa composition et ses propriétés.

Comme composition : à 1 molécule de bismuth correspond 1 molécule tartrique; tandis que dans le produit de Schwarzenberg : à 3 molécules de bismuth correspondent 2 molécules tartriques. D'autre part, cet émétique vrai ne présente aucune des propriétés des sels bismuthiques. Il résiste à l'action de l'eau.

Le corps obtenu autrefois est partiellement dissocié par ce liquide, c'est-à-dire que, des trois bismuths qui entrent dans la combinaison, deux sont précipités à l'état de sel basique, le troisième reste en solution : c'est l'émétique de bismuth que nous avons isolé.

Dans les dosages volumétriques de l'acide tartrique, le rouge Congo donne des résultats plus exacts que la phtaléine. Ce dernier colorant ne vire que lorsque la quantité de potasse a été dépassée.

On peut successivement doser dans une même liqueur l'acide tartrique, d'une part, et l'oxyde de bismuth, d'autre part. Nous nous sommes assuré, au préalable, que 1 molécule de potasse saturait exactement 1 molécule de BiO(OH).

Pour cela nous avons pris l'azotate neutre de bismuth de composition connue. Ce sel est dissous dans l'eau chargée de glycérine pure qui empêche complètement la dissociation de tous les sels de bismuth. Dans cette liqueur, nous avons, avec le rouge Congo, déterminé la quantité d'acide azotique, puis avec le bleu C4 B la richesse en oxyde de bismuth. Les solutions sont parfaitement limpides à la fin de l'expérience.

L'acide tartrique, acide alcool, joue le même rôle que la glycérine.

Émétique de manganèse.

La particularité expérimentale que présente le manganèse le sépare de ses voisins et nous paraît de nature à en faire un Chapitre spécial.

Les composés tartriques du manganèse ont été étudiés surtout par Fleischer (1), Pfaff (2) et Descamps (3).

Le sel qu'ils obtenaient, rouge grenat, cristallisé, est neutre et non acide. C'est un tartrate complètement saturé et non un émétique.

En effet, si nous cherchons à employer notre méthode de double décomposition en combinant le sesquioxyde de manganèse hydraté avec l'acide tartrique, on obtient un sel neutre au tournesol. Versé dans le tartrate neutre de potassium il donne un sel double de manganèse où tous les caractères de cette base sont faciles à mettre en évidence.

---

(1) Fleicher, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 350.

(2) Pfaff, *Schweigg. Journ.*, t. IV, p. 377.

(3) Descamps, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 813.

Par suite, il est impossible, avec la méthode précédente, de préparer l'émétique de manganèse et l'acide tartromanganique.

Nous avons procédé différemment :

Le chlorure de manganèse dissous dans l'eau est précipité par la potasse ou l'ammoniaque. L'oxyde obtenu humide est laissé en contact avec l'air jusqu'à ce qu'il soit entièrement peroxydé. Ce que l'on reconnaît à la couleur brune uniforme.

L'hydrate obtenu peut se représenter par la formule :

$$Mn^2O^3.H^2O.$$

Il peut donc saturer 2 molécules tartriques.

Nous avons combiné à froid 1 molécule d'oxyde obtenu non avec l'acide tartrique, mais avec le tartrate neutre de potassium (1). La combinaison se fait facilement. C'est dans cette solution que nous avons versé l'acide tartrique.

Le produit cristallise immédiatement en petits cristaux rosés solubles dans l'eau, et la solution est franchement acide. Désormais aucune des réactions du manganèse ne peut accuser le métal. Il faut, comme pour tous les composés voisins des émétiques, un acide minéral pour les révéler. Sa coloration est rose. Elle change à 100° après perte d'une demi-molécule d'eau et devient complètement blanche.

Sa formule est :

$$CO^2H - CHOH - CHO - MnO - CO^2K - \tfrac{1}{2}H^2O.$$

La composition répond aux quantités suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau..	71,376	70,415
Oxyde de manganèse.....	28,264	29,585

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = 23°\,20'$.

(1) Une plus grande quantité de manganèse ne nous donne pas de résultat. Il s'écarte de l'alumine et du fer et c'est pourquoi nous lui avons assigné une place à part.

CHAPITRE II.

SECOND GROUPE.

Nous allons nous occuper maintenant des corps du second groupe dont la formule type est $R'''(OH)^3$ ou $B{<}^{OH}_{OH}$ et qui exigent trois molécules tartriques pour se combiner.

A cette catégorie appartient l'acide borique.

Il peut être considéré comme formant intermédiaire entre les corps de la première catégorie et ceux de la troisième.

Émétique de bore.

Avant de décrire la méthode qui nous a servi à le préparer, commençons par examiner le mode opératoire et le produit qu'en pharmacie on désigne sous le nom de *crème de tartre soluble*.

Si une molécule d'acide borique $B(OH)^3 = 62$ doit se combiner à 188,1 de bitartrate de potassium, le formulaire conseille seulement l'emploi de 47 d'acide. La quantité est donc insuffisante. La transformation, dès lors, ne peut être totale.

Quant au corps qui en résulte, il est très facile de prouver avec l'aide de l'alcool que l'acide borique est libre, simplement dissous, au moins en grande partie, et que finalement on n'a qu'un mélange de plusieurs corps.

D'ailleurs, si au lieu d'ajouter l'acide borique à la crème de tartre et de faire bouillir, on dissout, dans la quantité d'eau bouillante strictement nécessaire, ce même acide et qu'on ajoute la crème de tartre, la dissolution se fait instan-

tanément. C'est la crème de tartre soluble, produit qui reste encore mal défini.

Mais si nous considérons d'autre part la formule de l'acide borique $B\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$ avec ses trois oxhydriles, on voit : qu'une seule molécule d'alcali suffit à saturer une molécule, ou même plusieurs, d'acide borique.

D'autre part, l'acide borique trihydraté se combine avec les acides sulfurique, phosphorique, fluosilicique, etc. Dans ces conditions, il peut se rapprocher des acides mixtes à fonctions alcooliques ou, mieux encore, des sesquioxydes hydratés tels que l'alumine, le fer, etc. (1).

On peut dès lors rapprocher le bore de l'alumine, du chrome et du fer, et à une molécule $B\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$ peuvent correspondre trois molécules tartriques.

Comme précédemment, nous avons institué deux séries d'expériences en combinant l'acide borique avec la crème de tartre naturelle et avec le bitartrate de potassium artificiel.

1° *Acide borique et crème de tartre naturelle.*

La préparation se fait avec la plus grande facilité. Trois molécules de bitartrate de potassium sont combinées à une molécule d'acide borique $B(OH)^3$.

Le produit cristallisé qui en résulte est soluble dans 14 parties d'eau froide.

Les propriétés de l'acide borique sont entièrement dissimulées. On ne peut les faire reparaître qu'après neutralisation du produit et sa destruction par la chaleur.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +26°40'$.

2° *Acide borique et crème de tartre artificielle.*

Nous faisons dissoudre, suivant la méthode générale,

(1) PRUNIER, *Médicaments chimiques*, t. I, p. 231

l'acide borique dans l'acide tartrique. Cette solution est versée dans le tartrate neutre de potassium. Le produit cristallise immédiatement.

Une partie est soluble dans 16 parties d'eau bouillante. Il se rapproche par cette propriété et par ses cristaux du bitartrate de potassium. Pouvoir rotatoire, moyenne de nombreuses observations : $[\alpha]_D = +20°50'$. La composition de ces corps a été obtenue en dosant l'acide tartrique par la méthode volumétrique, le bore en poids par le procédé de M. Moissan (1) et en volume en présence du rouge Congo et du bleu C4B (2), pour la formule $B(C^4H^4KO^6)^3 + \frac{1}{2}H^2O$.

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Acide borique...	9,010	8,991	8,980	9,065	9,500
Bitartrate de potassium.....	89,573	89,709	89,520	89,518	89,100
Eau.....	1,405	1,300	1,500	1,415	1,400

L'alcool n'enlève aucune trace d'acide borique.

Les corps que nous venons d'obtenir avaient été entrevus par Soubeyran (3).

Ce savant avait observé que les produits préparés d'après la formule officielle passaient quelquefois à l'état plus ou moins soluble.

Acide tartroborique ou boricotritartrique.

En prenant une molécule d'acide borique $B\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$ et trois molécules tartriques on obtient un corps cristallisé en beaux cristaux prismatiques, très solubles dans l'eau et

(1) Moissan, *Comptes rendus*, mai 1893.

(2) V. Gasselin et Copeaux, *loc. cit.*

(3) Soubeyran, *Journ. de Pharm.*, t. X, p. 399; t. XI, p. 560; t. XXV, p. 241.

possédant la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique.....	77,70	76,90
Acide borique.....	12,10	12,10
Eau.....	10,00	11,00

Sa formule est $B(C^4H^5O^6) + 3H^2O$.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +26°30'$.

Si nous ajoutons une quantité convenable de potasse pour neutraliser une des fonctions acides, nous reproduisons le borotartrate acide de potassium cristallisé, obtenu par double décomposition. Ce sel, comme les précédents, perd une demi-molécule d'eau à 100° et une plus grande quantité à une température plus élevée, qu'il peut récupérer ensuite. Seul le produit obtenu par double décomposition est constant.

CHAPITRE III.

TROISIÈME GROUPE.

Émétique de fer.

On connaît depuis longtemps le composé désigné en pharmacie sous le nom de *tartrate ferricopotassique*. C'est un corps incristallisable et mal défini.

Nous l'avons préparé, d'après le Codex français, en opérant à la température de 60°. Nous avons remarqué d'abord qu'il était important d'employer l'oxyde de fer hydraté obtenu en partant du perchlorure que l'on versait dans l'ammoniaque, de recueillir le précipité gélatineux sur un filtre et de le faire digérer encore humide avec la crème de tartre. Étendu d'eau, il se combine plus difficilement. Le corps obtenu en suivant les indications de la pharmacopée française présente la composition suivante, d'après la formule $C^4H^4(FeO)KO^6$:

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Oxyde de fer.....	28,000	29,000	29,849
Bitartrate de potassium....	72,000	71,000	70,151

Si nous cherchons à doser l'acide tartrique volumétriquement, nous constatons qu'il faut employer une très faible quantité d'une solution normale de potasse, à peine un demi-centimètre cube.

La fonction acide qui devrait être libre ne l'est donc pas en réalité. De plus, c'est à peine s'il fait effervescence avec les bicarbonates alcalins et le produit reste à l'état de *corps mal défini au point de vue chimique* (1).

Pour préparer les sels dont l'étude nous occupe, nous devons nous reporter aux considérations suivantes :

Le sesquioxyde de fer hydraté peut se représenter par la formule

$$\left.\begin{array}{l} \diagup OH \\ Fe—OH \\ \diagdown OH \end{array}\right| = Fe^2O^3,\ 3H^2O.$$
$$\left.\begin{array}{l} \diagup OH \\ Fe—OH \\ \diagdown OH \end{array}\right|$$

Il s'unit à 6 molécules d'acide chlorhydrique pour donner le perchlorure de fer Fe^2Cl^6. Il peut donc s'unir à 6 molécules tartriques.

Successivement, nous avons pris une demi-molécule de sesquioxyde de fer que nous avons combinée *à froid* à 3 molécules de bitartrate de potassium naturel et, dans une seconde opération, à une égale quantité de sel artificiel.

D'où deux séries d'expériences :

1° *Oxyde de fer et crème de tartre naturelle.* — L'opération se fait bien à froid. Il ne se produit aucun dégagement de gaz, même à 100°, contrairement à ce qui s'observe dans le produit dont nous avons parlé plus haut.

On le purifie par des cristallisations successives dans l'eau bouillante. Le produit est jaune, en cristaux semblables à ceux du bitartrate de potassium; il renferme,

(1) Prunier, *Medicaments chimiques*, t. II, p. 493.

d'après la formule $(C^4H^4KO^6)^2Fe + \frac{1}{2}H^2O$:

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Oxyde de fer	12,250	12,432	12,140	12,251
Bitartrate de potassium.	86,380	86,370	86,500	86,500
Eau	1,360	1,200	1,400	1,249

Il est soluble dans l'eau, 1 partie dans 15 parties de ce liquide bouillant.

Les réactions des sels ferriques sont masquées. Elles n'apparaissent qu'après l'addition d'un acide minéral.

La couleur des cristaux est bien celle d'un sel ferrique dont les dissolutions sont jaunes lorsqu'elles contiennent un acide libre.

Dans le cas d'un sel neutre ou d'un sel basique, la plus grande partie du sesquioxyde de fer se sépare à l'état de sel très basique (H. Rose, Frésénius).

C'est ce qui arrive avec le produit anciennement décrit, fait qu'on avait interprété en disant qu'on ne peut faire bouillir une solution de tartrate ferricopotassique sans en précipiter du tartrate ferreux. Si l'on avait dosé le fer en tenant compte de la réduction qu'opère sur l'oxyde ferrique le charbon de l'acide tartrique, on aurait reconnu que l'expression de sel ferreux était impropre.

Déviation polarimétrique variant de $[\alpha]_D = +56°20'$ à $[\alpha]_D = +35°$.

2° *Oxyde de fer et crème de tartre artificielle.* — Dans la totalité de l'acide tartrique, nous combinons à froid le sesquioxyde de fer hydraté. Il ne se dégage aucun gaz et le produit est versé dans une solution froide de tartrate neutre de potassium.

Il cristallise avec facilité, est jaune et de même composition que le corps précédent. Ses propriétés sont voisines de celles des émétiques. A 100°, il perd une demi-molécule d'eau et à une température plus élevée une nouvelle quantité qu'il est susceptible de reprendre.

Il est moins soluble dans l'eau, une partie dans 22 de

ce liquide bouillant. Le pouvoir rotatoire, constant, est égal à $[\alpha]_D = +45^\circ$, sa formule, correspondant à deux molécules d'émétique, peut s'écrire :

$$\begin{array}{l} C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Fe+\frac{1}{2}H^2O, \\ C^4H^4KO^6\diagup \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Fe+\frac{1}{2}H^2O. \\ C^4H^4KO^6\diagup \end{array}$$

C'est en réalité un dérivé ferrique bien caractérisé.

Acide ferricohexatartrique.

L'acide tartrique ne s'unit bien au sesquioxyde de fer que si l'on opère *entièrement à froid* et dans le rapport d'une molécule de l'un pour six d'acide. Nous insistons tout particulièrement sur l'exclusion de la chaleur dans cette préparation. En chauffant, même légèrement, il se forme une masse amorphe, jaune sale, renfermant, d'après Werther et Wittstein (1),

$$(C^4H^4O^6)^3Fe^2+3H^2O$$

et qui est peu soluble dans l'eau.

L'acide tartroferrique se présente en cristaux prismatiques rouges, accolés en rosettes, lorsque la solution est en couches minces.

Ils ont la composition suivante, d'après la formule $Fe(C^4H^5O^6)^3+5H^2O$:

	Trouvé			
	I.	II.	III.	Calculé.
Acide tartrique..	66,600	70,800	68,000	77,054
Oxyde de fer....	15,700	14,000	13,000	13,698
Eau...........	17,700	15,000	20,000	9,246

Il contient donc dix molécules d'eau. La chaleur lui fait éprouver quelques modifications curieuses. A 100° au bain-marie, il perd de l'eau et sa couleur passe du rouge

(1) WERTHER et WITTSTEIN, *Repert. An.*, t. LXXXVI, p. 362, et t. XCII, p. 2. — H. LUDWIG, *Arch. der Pharm.*, 2e série, t. CVII, p. 1.

au jaune verdâtre, comme le font certains sels ferriques.

Même à la température ordinaire, il est efflorescent et devient jaune en perdant quatre molécules d'eau.

La formule est la suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{matrix}\right\rangle Fe + 3H^2O,$$
$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{matrix}\right\rangle Fe + 3H^2O.$$

La solubilité, après perte d'eau, est légèrement diminuée. Une partie, qui était dissoute précédemment dans son poids d'eau, en exige alors quatre pour donner une solution complète. Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = + 60°$. Ses réactions se rapprochent de celles des émétiques. Les principales sont l'absence de coloration rouge sang avec le sulfocyanure de potassium et de précipité noir avec le sulfhydrate d'ammoniaque, même en liqueur alcaline.

Les réactions du fer n'apparaissent qu'après l'addition d'un acide minéral. Il se comporte donc comme un éther de l'acide tartrique.

L'addition d'alcali en quantité convenable pour saturer une fonction acide sur les deux de l'acide tartrique détermine la formation du composé ferricopotassique cristallisé, identique à celui produit par double décomposition. Nous n'avons obtenu avec le fer qu'un seul émétique bien défini, lequel dérive de l'acide ferricohexatartrique par saturation convenable.

Tartrate ferrico-ammonique.

Nous pensons que le complément nécessaire du sel de fer déjà préparé est certes celui dans lequel l'ammonium remplace le potassium. Le formulaire officiel prescrit de préparer ce corps par double action entre l'acide tartrique d'une part, qui forme de l'acide tartroferrique, et l'ammoniaque d'autre part, qui saturera une fonction acide.

Cependant les quantités conseillées ne donnent pas de

produit cristallisable. La proportion d'acide tartrique n'est pas assez élevée. En nous reportant aux formules précédentes, nous voyons qu'il faut trois molécules acides pour une demi-molécule d'oxyde de fer. La préparation s'effectue facilement par double décomposition. Le composé contient, pour la formule $Fe(C^4H^4AzH^4O^6)^3 + \frac{1}{2}H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde de fer.....	13,559	13,769
Bitartrate d'ammonium..	84,921	84,731
Eau.....	1,510	1,500

Il se prépare très facilement par simple contact à froid. 1 partie est soluble dans 8 parties d'eau bouillante. Le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +49°50'$ à $[\alpha]_D = +50°$. Son dosage est plus facile, le carbonate d'ammonium étant volatil. Comme son correspondant du potassium, avec le sulfhydrate d'ammonium il donne une coloration verte de réduction du persel de fer, mais aucun précipité noir.

Le sulfocyanure d'ammonium ou de potassium ne colore en rouge qu'en présence d'un acide minéral.

$$\begin{array}{l} \diagup C^4H^4AzH^4O^6 \\ Fe — C^4H^4AzH^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O, \\ \diagdown C^4H^4AzH^4O^6 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \diagup C^4H^4AzH^4O^6 \\ Fe — C^4H^4AzH^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O. \\ \diagdown C^4H^4AzH^4O^6 \end{array}$$

Émétique d'alumine.

L'histoire des tartrates d'aluminium est simple. On a décrit successivement le tartrate d'aluminium, les sels doubles d'aluminium et de potassium, neutre ou basique (1).

Tout ce que l'on sait, c'est qu'ils se présentent sous forme oléagineuse ou d'aspect gommeux déviant la lumière polarisée à gauche d'abord, ensuite à droite (Biot) (2).

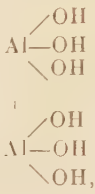
(1) Thénard, *Ann. de Chim.*, t. XXXVIII, p. 30. — Werther, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXII, p. 385.

(2) Biot, *Mémoires de l'Institut*, 1836-1837.

L'oxyde d'aluminium dont nous nous sommes servi a été préparé en partant du sulfate d'aluminium dissous dans l'eau et précipité par l'ammoniaque.

Il est important d'éliminer toute trace d'acide sulfurique qui pourrait nuire aux réactions ultérieures.

Nous admettons que l'alumine hydratée peut se représenter par



correspondant à la formule $Al^2(OH)^6$.

Elle peut donc, d'après ce qui précède, saturer 6 molécules tartriques. C'est en effet ce que nos recherches ont démontré.

Quand l'hydratation de l'alumine tombe au-dessous de 2 molécules d'eau, elle ne se dissout plus dans les acides et se rapproche ainsi de l'alumine anhydre. Son pouvoir éthérifiant vis-à-vis des fonctions alcooliques est diminué.

Les deux expériences suivantes ont été tentées :

1° *Action de l'alumine sur le bitartrate de potassium naturel.* — Pour le préparer, on met en présence 6 molécules de bitartrate de potassium avec 1 molécule d'alumine hydratée. La combinaison est complète même à froid et le produit cristallisé est purifié par des dissolutions chaudes à plusieurs reprises.

Sa composition est, d'après la formule

$$Al(C^4H^5KO^6)^3 + \tfrac{1}{2}H^2O,$$

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Bitartrate de potassium...	90,189	89,940	89,7369
Alumine.....	8,563	9,000	9,1631
Eau.....	1,190	1,000	1,1000

Le dosage des composants a été fait par pesée en employant les méthodes ordinaires modifiées, et volumétriquement au moyen des deux colorants rouge Congo et bleu C4B.

Nous nous étions assuré au préalable que 1 molécule d'alumine $Al^2O^3, 3H^2O$ saturait exactement un volume déterminé de soude ou de potasse.

Les propriétés de ce nouveau corps sont les suivantes : Il est soluble dans l'eau, 1 partie dans 15 parties de ce liquide bouillant. Les réactions de la base sont entièrement dissimulées. Il n'y a que la présence d'un acide minéral qui puisse les rendre évidentes. Polarisation rotatoire $[\alpha]_D = +26°40$.

2° *Action de l'alumine sur le bitartrate de potassium de synthèse.* — L'opération se fait comme précédemment en combinant d'abord l'acide tartrique avec l'alumine, puis versant le produit dans une solution de tartrate neutre de potassium. Il cristallise immédiatement. L'analyse a donné les résultats suivants : alumine, 8,315 ; bitartrate de potassium, 90,100 ; eau, 1,570.

Ses propriétés sont les mêmes. Il est moins soluble dans l'eau, 1 partie dans 25 parties bouillantes. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +23°20'$.

Acide tartroaluminique ou aluminicohexatartrique.

On le prépare en prenant 3 molécules tartriques et 1 demi-molécule d'alumine hydratée $Al^2O^3, 3H^2O$.

Il cristallise en prismes, soluble dans son poids d'eau et répond aux quantités suivantes, d'après la formule donnée plus loin :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Alumine	10,860	11,400	10,260
Acide tartrique	80,183	79,000	80,740
Eau	8,896	9,550	9,000

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_0 = +20°$. En l'additionnant d'une quantité convenable de potasse, il reproduit le sel obtenu avec le bitartrate de potassium de synthèse et son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_0 = +23°30'$. L'alumine se rapproche donc de l'oxyde de fer pour donner un corps identique.

Émétique d'alumine.

$$\begin{matrix} & C^4H^5KO^6 \\ Al-C^4H^5KO^6 & + \frac{1}{2}H^2O \\ & C^4H^4KO^6 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & C^4H^5KO^6 \\ Al-C^4H^5KO^6 & + \frac{1}{2}H^2O. \\ & C^4H^4KO^6 \end{matrix}$$

Acide tartroaluminique ou aluminicohexatartrique.

$$\begin{matrix} C^4H^5O^6 & \\ C^4H^4O^6 & -Al- \\ C^4H^4O^6 & \end{matrix} \quad 3H^2O$$

$$\begin{matrix} C^4H^5O^6 & \\ C^4H^4O^6 & -Al- \\ C^4H^4O^6 & \end{matrix} \quad 3H^2O.$$

Émétiques de chrome (1).

Les sels de chrome se présentent sous deux variétés différentes, verte et violette. On obtient par précipitation, au moyen de l'ammoniaque, à froid, deux oxydes diversement colorés.

Tous ces hydrates peuvent s'écrire

$$Cr^2(OH)^6 = Cr^2O^3, 3H^2O = \begin{matrix} & OH \\ Cr- & OH \\ & OH \\ & \\ & OH \\ Cr- & OH \\ & OH \end{matrix}$$

(1) Kœchlin, *Bulletin des Sciences mathématiques*, p. 132; 1828. — H. Schiff, *Jahrb. für Chem.*, p. 153; 1862.

Ils exigent 6 molécules tartriques pour donner un sel analogue aux précédents.

D'où deux séries bien nettes :

A. La première en partant d'un sel vert, le chlorure de chrome;

B. La seconde en faisant usage d'un sel violet, l'alun de chrome.

A. Sels verts. — Nous avons, comme ci-dessus, combiné successivement le sesquioxyde hydraté avec le bitartrate de potassium naturel et la crème de tartre artificielle.

1° *Action du sesquioxyde de chrome sur le bitartrate de potassium naturel.* — Les proportions de 1 molécule d'oxyde pour 6 molécules de crème de tartre permettent d'obtenir à froid un sel vert cristallisé, peu soluble dans l'eau, $\frac{1}{200}$, et dont le pouvoir rotatoire, difficile à prendre à cause de la coloration de la liqueur, n'est que de $[\alpha]_D = +6°40'$.

2° *Action du sesquioxyde de chrome sur le bitartrate de potassium artificiel.* — En combinant à froid le sesquioxyde avec l'acide tartrique, d'abord, et le tartrate neutre de potassium, on obtient un sel vert cristallisé soluble dans l'eau : $\frac{1}{250}$. Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +3°20'$. Dans ces préparations, aussi bien que dans toutes celles qui vont suivre, les caractères des sels chromiques n'apparaissent qu'après addition d'un acide minéral.

Acide tartrochromique ou chromohexatartrique.

La combinaison se fait très facilement et le produit violet cristallise en prismes réguliers. Il est soluble dans son poids d'eau et possède le pouvoir rotatoire suivant : $[\alpha]_D = +20°$.

B. Sels violets. — *Action du sesquioxyde de chrome violet sur le bitartrate de potassium naturel.* — Il se prépare comme précédemment, complètement à froid. Il est violet, cristallisé. L'action de la chaleur le transforme

en sel vert. Sa solubilité et ses propriétés sont les mêmes que celles de son correspondant dans la première série.

2° *Action du sesquioxyde de chrome violet sur la crème de tartre artificielle.* — Il est gris bleuâtre et devient très facilement vert lorsqu'on le chauffe.

Acide tartrochromique ou chromohexatartrique.

Il est violet et présente le même aspect et les mêmes propriétés que celui de la série des sels verts.

L'un et l'autre, sous l'influence de la chaleur, restent violets. Additionnés de potasse, soit à froid, soit à chaud, ils reproduisent ou des sels violets ou des sels verts, selon la température à laquelle on opère. L'état stable des sels de chrome à acide tartrique paraît être le vert. Celui des éthers chromotartriques est le violet, même après ébullition. Ces préparations diffèrent considérablement de celles qui avaient été faites antérieurement. Elles ne donnent lieu à aucun dégagement de gaz ni à aucune production de produits secondaires (1). L'oxyde de chrome a été dosé après calcination à l'état de chromate de plomb, l'acide tartrique ou le bitartrate de potassium au moyen d'une solution titrée de potasse et d'un colorant, rouge Congo ou phtaléine.

Pour chacun des sels nous avons fait trois dosages et les résultats que nous donnons sont les moyennes auxquelles nous sommes arrivé, d'après la formule ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium...	85,520	85,424
Oxyde de chrome	11,110	11,196
Eau	3,375	3,370

L'acide tartrochromique nous a donné, d'après la for-

(1) Malaguti, *Comptes rendus*, t. XVI, p. 457. — Lœwel, *ibid.*, t. XVI, p. 862.

mule ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique	77,580	76,352
Oxyde de chrome	13,100	14,448
Eau	9,317	9,200

Les formules sont semblables à celles données à propos des composés du fer.

Émétique.

$$\begin{matrix} C^4H^5KO^6 \\ C^4H^4KO^6 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} \\ Cr \end{matrix} + \tfrac{1}{2}H^2O$$
$$C^4H^4KO^6$$
$$\begin{matrix} C^4H^5KO^6 \\ C^4H^4KO^6 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} \\ Cr \end{matrix} + \tfrac{1}{2}H^2O$$
$$C^4H^4KO^6$$

Acide tartrochromique.

$$\begin{matrix} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} \\ Cr \end{matrix} + 3H^2O$$
$$C^4H^5O^6$$
$$\begin{matrix} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} \\ Cr \end{matrix} + 3H^2O$$
$$C^4H^5O^6$$

CONCLUSIONS.

Il ressort de cette étude :

1° Qu'il est très facile de préparer les émétiques en employant la méthode de double décomposition entre l'acide tartrique, d'une part, réagissant sur le sesquioxyde hydraté, *préparé exclusivement à froid,* et le tartrate neutre d'une base : potassium, sodium, ammonium. Les corps qui en résultent ont des propriétés physiques et chimiques constantes et définies. Ce procédé est plus commode pour les sels à base de potassium, attendu que la crème de tartre de synthèse est toujours identique, ce que ne présente pas le produit naturel, même purifié.

2° Tous dérivent d'un acide conjugué, éther de l'acide tartrique ainsi que l'avaient fait prévoir les travaux de M. Jungfleisch et autres savants. Nous avons pu reproduire l'émétique de ces acides en ajoutant à ces derniers la quantité d'alcali convenable.

3° Nous avons établi une distinction entre les corps saturant : *a*. Deux molécules d'acide tartrique et dont la formule générale des oxydes est

$$M^2O^3, H^2O = [MO(OH)]^2;$$

tels : antimoine, arsenic, bismuth ; le manganèse en raison des particularités qu'il présente a été classé à part ;

b. Ceux qui se combinent à trois molécules tartriques ; tel l'acide borique

$$R'''(OH)^3 \quad \text{d'où dérivent} \quad \left.\begin{array}{l} C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 \end{array}\right\rangle R''' + \tfrac{1}{2}H^2O;$$

c. Ceux qui se combinent à six molécules tartriques pour donner également des acides éthers d'où dérivent des corps voisins des émétiques. Leur formule générale est

$$R^2O^3, 3H^2O = 2[R(OH)^3] = \left|\begin{array}{l} R \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ R \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \end{array}\right.$$

tels : le fer, le chrome et l'alumine.

4° La combinaison de l'acide tartrique avec l'antimoine donne des produits de propriétés physiques variables, selon que l'on emploie l'oxyde d'antimoine préparé à chaud ou celui obtenu exclusivement à froid.

5° L'arsenic ne nous fournit qu'un seul sel facile à préparer par double décomposition.

6° L'émétique de bismuth a été obtenu, non en opérant

comme précédemment, mais par combinaison directe de l'alcali à l'acide tartro-conjugué. Il n'est pas dissociable par l'eau, différence importante, avec les sels bismuthiques.

7° La préparation de l'émétique de bore constitue un type nouveau.

8° Les acides tartroborique, tartroferrique, tartrochromique et tartroaluminique contiennent trois ou six molécules d'eau. Leurs fonctions acides tartriques restent libres. En leur ajoutant une quantité convenable d'alcali on obtient une nouvelle série de corps voisins des émétiques. Comme ces derniers, ils ne renferment qu'une demi ou une molécule d'eau de cristallisation.

9° Nous avons préparé le tartrate ferrico-ammonique en substituant l'ammoniaque à la potasse. Le bitartrate d'ammonium ne peut être obtenu que par addition directe d'alcali à l'acide tartrique.

10° Nous avons démontré que l'opinion de M. Prunier était justifiée. Les composés tartriques officinaux qui dérivent du bore, du fer, du chrome, de l'alumine sont le résultat du mélange de plusieurs sels proprement dits, émétiques ou éthers dérivant d'hydrates différents, et dès lors incristallisables et souvent instables.

11° Les formules qui répondent aux faits énoncés sont :

A. $$C^4H^4(MO)KO^6 + \tfrac{1}{2}H^2O$$

pour les émétiques d'antimoine, de bismuth, d'arsenic ;

B. $$C^4H^5(MO)O^6 + H^2O$$

pour leurs acides conjugués ;

C. Pour le dérivé de l'acide borique

$$\begin{matrix} \diagup OH \\ B{-}OH, \\ \diagdown OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \diagup C^4H^4KO^6 \\ B{-}C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ \diagdown C^4H^4KO^6 \end{matrix}$$

et pour son acide conjugué

$$\begin{array}{l} \diagup C^4H^5O^6 \\ B—C^4H^5O^6 + 3H^2O \\ \diagdown C^4H^5O^6 \end{array}$$

D. Pour le fer, le chrome, l'alumine dont l'oxyde hydraté peut s'écrire

$$\begin{array}{l} \diagup OH \\ R—OH \\ \diagdown OH \\ | \\ \diagup OH \\ R—OH \\ \diagdown OH \end{array}$$

les dérivés tartriques seront

$$\begin{array}{l} \diagup C^4H^4KO^6 \\ R—C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ \diagdown C^4H^4KO^6 \\ | \qquad\qquad | \\ \diagup C^4H^4KO^6 \\ R—C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ \diagdown C^4H^4KO^6 \end{array}$$

et pour leurs acides conjugués

$$\begin{array}{l} \diagup C^4H^5O^6 \\ R—C^4H^5O^6 + 3H^2O \\ \diagdown C^4H^5O^6 \\ | \qquad\qquad | \\ \diagup C^4H^5O^6 \\ R—C^4H^5O^6 + 3H^2O \\ \diagdown C^4H^5O^6 \end{array}$$

Les corps décrits dans ce Mémoire ont été amenés à l'état cristallisé.

Enfin, nous avons montré au point de vue analytique :

1° Que certaines méthodes de dosages des métaux en présence des composés organiques devaient être modifiées afin d'éviter les pertes;

2° Que le dosage de l'acide borique décrit par MM. V.

Gasselin et Copeaux était le point de départ d'une nouvelle méthode pouvant convenir à certains dérivés organiques de l'antimoine, de l'arsenic, du bismuth, de l'alumine et du chrome.

En prenant comme indicateurs colorés le rouge Congo et le bleu C^4B Poirrier, l'acide tartrique joue le rôle d'alcool polyatomique.

Vu : Bon à imprimer,

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

PRUNIER.

Vu : LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,

PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Préliminaires	2
Remarques générales, préparations, classification	6
Émétiques d'antimoine	8
Émétique d'arsenic	14
Émétique de bismuth	16
Émétique de manganèse	21
Dérivé du bore	23
Dérivé du fer	26
Tartrate ferrico-ammonique	30
Dérivé de l'alumine	31
Dérivés du chrome	34
Conclusions	37

28058 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28058 Quai des Grands-Augustins, 55.